



The Society of Polymer Science Japan
Since 1951

ナノ相分離液晶：イオン伝導パス形成とソフトアクチュエータへの応用

誌名:	KOBUNSHI HIGH POLYMERS, JAPAN
論文 ID	KOBUNSHI-2024-06-008-TP
論文種別:	トピックス
投稿日:	2024-9-6
著者:	吉尾, 正史

SCHOLARONE™
Manuscripts

トピックス (本文 1 頁 : 24 字×39 行×2 段=1872 字) **2 頁依頼**

ナノ相分離液晶：イオン伝導パス形成とソフトアクチュエータへの応用

吉尾正史

物質・材料研究機構 高分子・バイオ材料研究センター

[305-0047] 茨城県つくば市千現 1-2-1

グループリーダー, 博士 (工学) .

JST さきがけ研究員 (未来材料) 兼任

専門は超分子化学、高分子材料科学.

<https://www.nims.go.jp/group/molmechatro/ourfacility.html>

1. はじめに

イオンの輸送、物質の透過・分離といった機能を示す有機・高分子材料の構築において、ナノ相分離を駆動力とする液晶性分子の自己組織化が、超分子化学およびエコプロセス工学の観点から注目を集めている¹⁾。ナノ相分離液晶を設計するアプローチには、分子内に非相溶性の骨格を強制的に連結したブロック構造の導入や、非相溶性の分子間での部分的な超分子形成（水酸基やニトリル基とイオン液体等）が含まれる。これらにより、ナノメートルスケールの相分離が形成され、1~10 nm 程度の周期性を持つラメラ、ジャイロイド、シリンダー、ミセルなど、多様なナノ相分離構造が生じる。ナノ相分離液晶の最大の魅力は、これらのナノ構造をマイクロからセンチメートルスケールまで大面積で配向できる点にある。液晶は分子が動的状態にあるため、ブロックコポリマーが形成する 10~100 nm スケールのマイクロ相分離構造に比べて、配列制御が容易である。液晶配向の手法としては、ポリイミド配向膜やシランカップリング剤で表面修飾したガラス基板の利用、電場や磁場の印加、偏光や動的光の照射など、様々な技術が開発されている。ナノ相分離液晶は、機能性材料としての高いポテンシャルを秘めており、情報、エネルギー、環境、バイオなどの多岐にわたる分野での応用が期待されている。本稿では、その一例として、イオンを輸送する機能性ナノ相分離液晶に焦点を当て、ソフトロボットや触覚技術への貢献に繋がる、パワフルで素早く動く新しいソフトアクチュエータの開発に関する当研究室の取り組みを紹介する²⁻⁵⁾。

2. 三次元イオン伝導性キュービック液晶を生かした高出力アクチュエータ

電池をはじめとする電気化学デバイスにおいて、電解質材料は性能を決める重要な部材である。長きにわたり、高分子イオンゲル、金属有機構造体、無機固体電解質など多彩な電解質材料が活発に開発されてきた。その中で、電解質内部で効率的なイオンパーコレーションを実現する観点から、自己組織化イオン伝導パス構造を有するナノ構造電解質に大きな期待が寄せられている。

筆者らは、三次元的に連結したイオン伝導パスを持つ新たなミセルキュービック液晶性分子集合体を設計し、光架橋により構造固定化する手法により、高弾性かつ強靱性を両立させたナノ構造高分子フィルム電解質の開発に成功した。さらに、これを活用した高出力アクチュエータを創出した(図1)²⁾。

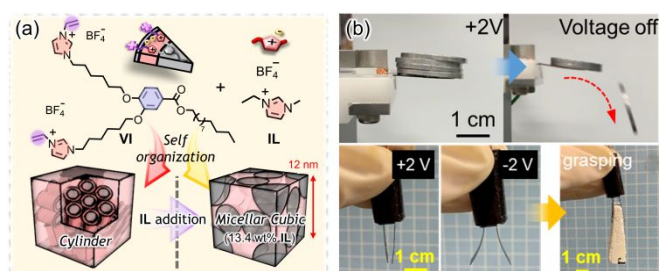


図1 (a) 重合性分子とイオン液体の二成分混合系による疎水性コア-親水性シェル構造を持つミセルキュービック液晶の形成および(b) 光架橋キュービック液晶高分子電解質とPEDOT:PSS電極からなるアクチュエータ素子の高出力発生(4 g 荷重)とグリッパーロボットへの応用

トピックス (本文1頁: 24字×50行×2段=2400字)

疎水性のベンゼンアルキル骨格と2つの親水性かつ光重合性のビニルイミダズリウム基を持つ両親媒性楔形分子 **VI** は、疎水性コア—親水性シェルからなるナノ相分離シリンダー構造を形成する。分子 **VI** に、不揮発性のリオトロピック溶媒として 13.3 wt% (40 mol%) 以上のイオン液体 **IL** を混合すると、疎水性コア—親水性シェル構造をもつ球状ミセルキュービック液晶構造に転移する (図 1 (a))。この時、分子 **VI** が形成する球体の表面ならびに隙間に **IL** が充填され、少量の **IL** をモバイルイオンとする三次元的に繋がったイオン伝導パスが形成される。興味深いことに、キュービック液晶相は液体を含んでいるにも関わらず、シリンダー構造の液晶よりも粘度が高く、硬くなる。レオロジー測定でも貯蔵弾性率が大幅に上昇することが確認されており、球状分子集合体の三次元的な周期性と、**IL** が球を繋ぐ分子糊として機能することで高い弾性率が実現したと考えられる。

液晶場光重合は、ナノ構造およびその配向を固定化する便利な手法である。キュービック液晶状態で分子 **VI** のビニル基を紫外線架橋することにより、466 MPa の高弾性率、 -31°C のガラス転移温度、 $4.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の室温イオン伝導度を持つフレキシブルな高分子電解質フィルムが得られた。

二枚の導電性高分子電極(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルホナート)(PEDOT:PSS))の間に電解質フィルムを挟み、厚さ $300 \mu\text{m}$ の三層積層素子を作製した。2 V 直流電圧を印加すると、電気二重層の形成に伴い、正負電極における膨潤度に差が生じ、大きな屈曲変形を示した。その変形率は 0.63% に達し、1 円玉 4 枚 (4 g) を持ち上げるほどの非常に高い出力を発生させることに成功した (図 1 (b))。さらに、2 つのアクチュエータを組み合わせることで、微小な物を柔らかに掴むグリップャーロボットとしての駆動も実証した。

3. ナノ相分離液晶と高分子の共連続マイクロ相分離を利用する高速振動アクチュエータ

遠隔でのコミュニケーションを可能とするウェアラブルなソフト触力覚提示デバイスの創出に大きな期待が寄せられている。筆者らは、指の機械受容体が知覚できる最大周波数である 500 Hz に対応する高速振動アクチュエータの実現を目指し、二次元や三次元のイオン伝導パス構造を持つナノ相分離液晶と高分子を複合化してマイクロ相分離構造を形成させたフレキシブルなナノ構造フィルム電解質の開発³⁻⁵⁾に着手した。

電場下で高速にイオンを移動させるには、リチウムイオンなどの小さなイオンの活用が有望と考え、イオン-双極子相互作用によってナノ相分離構造を形成するリン酸エステル基をもつ新たな棒状液晶分子 **POMe** と **POEt** を設計した (図 2 (a))^{4,5)}。これらの分子とリチウム塩 **LITFSI** の等モル混合物は、室温で層状構造をもつスメクチック A 液晶相を形成し、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ レベ

ルの高いイオン伝導度を示した。さらに、これらの液晶電解質に 5 wt% のポリ塩化ビニルと 15 wt% のフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を混合することで、ナノ相分離液晶と高分子が共連続マイクロ相分離構造を形成したフレキシブルなコンポジットフィルム電解質が得られた。このフィルムは、液晶の高イオン伝導性を保持するだけでなく、リン酸エステル基に由来する自己消火機能も備えている。この液晶ゲルとも呼べる電解質膜を PEDOT:PSS 電極膜で挟むと、液晶電解質が電極内部に一部染み込むことで安定な電気化学レドックス界面が形成される。その結果、リチウムイオンの挿入・脱挿入、導電性高分子のレドックス反応、および電気二重層の形成が複合的に作用し、アクチュエータ素子において大変形および 110 Hz までの高速振動を実現した。さらに、複数のアクチュエータ素子を使用し、指を刺激するプロトタイプの指輪型触力覚提示素子 (図 2 (b)) の構築に成功した。

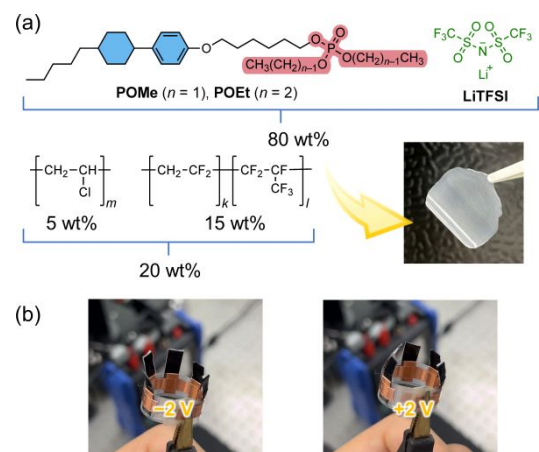


図 2 (a) リチウムイオン伝導性を示すスメクチック液晶性リン酸エステル誘導体とビニル高分子の複合化による共連続マイクロ相分離構造を有するコンポジットフィルム電解質および (b) 指輪型触力覚提示素子の変形

4. おわりに

本稿では、ナノ相分離を駆動力とする液晶性分子の自己組織化を活用したナノ構造電解質の設計戦略と、それを応用した新しいソフトアクチュエータについて紹介した。現在、JST さきがけ研究員 (未来材料) として、液晶分子配列を生かした未来メカトロニクス材料の創出に関する研究を推進している。今後も、分子集合体を持つユニークな特性を引き出し、持続可能な社会の発展とウェルビーイングに貢献する機能性高分子材料とデバイスの開発に取り組んでいきたい。

文 献

- 1) T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17001 (2017)
- 2) M. Yoshio, C.-H. Wu, C. Liu, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2314087 (2024)
- 3) S. Cao, J. Aimi, M. Yoshio, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 43701 (2022)
- 4) C. Liu, S. Cao, M. Yoshio, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2300538 (2023)
- 5) C. Liu, M. Yoshio, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 27750 (2024)---

-----本文ここまで-----

トピックス (本文1頁: 24字×50行×2段=2400字)

Nanophase-Segregated Liquid

Crystals: Engineering Ion

Conduction Pathways for

Advanced Soft Actuator

Applications

Masafumi Yoshio

Doctor of Engineering

National Institute of Materials Science

Group Leader

yoshio.masafumi@nims.go.jp

<https://www.nims.go.jp/group/molmechatro/ourfacility.html>

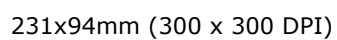
Abstract: Nanophase-segregated liquid crystals with ion-transport properties hold great promise for advanced soft electromechanical actuators. A photocured polymer electrolyte with a hydrophobic core and hydrophilic shell, forming a micellar cubic liquid crystal structure with 3D continuous ion pathways, enabled the development of a mechanically robust actuator. This actuator, featuring PEDOT PSS conductive polymer electrodes, demonstrated a blocking force of 4 gf under a 2V DC bias and powered a functional gripper robot. Additionally, blending lithium ion-conducting organophosphate-based smectic liquid crystals with vinyl polymers resulted in flexible, microphase-segregated composite membrane electrolytes. These electrolytes exhibited high ionic conductivity and self-extinguishing properties, making them suitable for ring-shaped soft actuators in haptic devices, capable of responding to high-frequency stimuli up to 110 Hz.

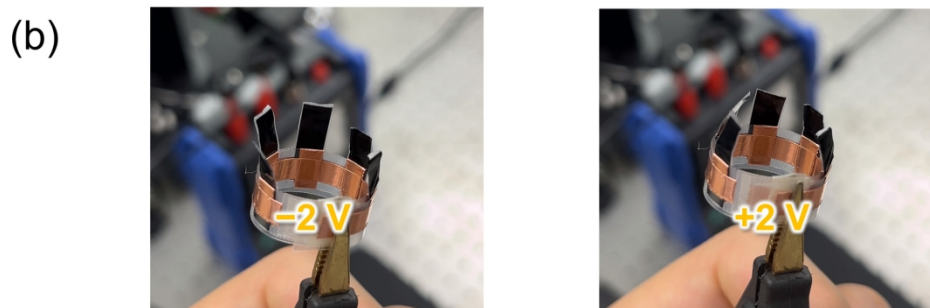
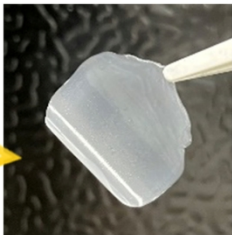
Keywords: Liquid

Crystal/Nanostructure/Nanophase-

Segregation/Microphase-Segregation/Ion

Conduction/Soft Actuator/Soft Robotics/Haptics





174x147mm (300 x 300 DPI)



228x228mm (57 x 57 DPI)